

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication : **2 741 261**  
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **96 13863**

(51) Int Cl<sup>e</sup> : A 61 K 7/075, 7/027, 7/043

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

|  |  |
|--|--|
| <p>(22) Date de dépôt : 14.11.96.</p> <p>(30) Priorité : 17.11.95 US 561652.</p><br><br><br><p>(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 23.05.97 Bulletin 97/21.</p> <p>(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : <i>Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.</i></p> <p>(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :</p> | <p>(71) Demandeur(s) : GENERAL ELECTRIC COMPANY — US.</p><br><br><br><p>(72) Inventeur(s) : BERTHIAUME MARIANNE DOLORES, RALEIGH WILLIAM JOHN et URIARTE RICHARD JOSEPH.</p><br><br><p>(73) Titulaire(s) :</p><br><br><p>(74) Mandataire : CASALONGA ET JOSSE.</p> |
|--|--|

(54) PROCÉDE D'AUGMENTATION DE L'ECLAT DES CHEVEUX OU DE L'INTENSITE DE LA COULEUR D'UN PRODUIT COSMETIQUE, A L'AIDE D'UN AGENT FLUORESCENT D'AVIVAGE, ET COMPOSITIONS UTILISEES DANS CE PROCÉDE.

(57) L'invention réside en un procédé qui permet d'augmenter l'éclat apparent des cheveux ou d'accroître l'intensité apparente de la couleur d'une composition cosmétique. Ce procédé consiste à ajouter, à une composition cosmétique de traitement capillaire ou à une composition cosmétique colorée, un agent fluorescent d'avivage.  
 L'invention englobe également les compositions utilisées dans ce procédé, qui contiennent un agent fluorescent d'avivage.

FR 2 741 261 - A1



**Procédé d'augmentation de l'éclat des cheveux ou de l'intensité de la couleur d'un produit cosmétique, à l'aide d'un agent fluorescent d'avivage, et compositions utilisées dans ce procédé**

La présente invention concerne des compositions cosmétiques contenant un composé fluorescent qui intensifie l'éclat et avive les teintes de ces compositions cosmétiques ou de soin personnel appliquées sur la peau ou sur les cheveux.

5 C'est pour présenter une meilleure apparence qu'on utilise des cosmétiques. Parmi les fonctions que doivent remplir ces formulations cosmétiques, telles que les définit un consommateur qui s'en sert, on en attend des améliorations de couleur et d'éclat. On définit l'éclat ou le brillant comme étant le rapport de la lumière réfléchie par réflexion  
10 spéculaire à la lumière réfléchie par réflexion diffuse. Le consommateur évalue l'éclat en comparant une partie brillante ou réfléchissante d'une surface à une partie relativement terne ou moins réfléchissante de cette surface. Dans une telle appréciation subjective, deux surfaces qui possèdent des pouvoirs équivalents de réflexion spéculaire et de  
15 réflexion diffuse semblent différentes à un observateur humain, en fonction de leur couleur. Dans ces conditions, une surface plus sombre semble plus brillante à un observateur humain non expérimenté, c'est-à-dire à la plupart des consommateurs.

Cette analyse mène à la conclusion qu'un procédé permettant  
20 d'améliorer l'éclat ou le brillant apparent, par exemple de cheveux humains, consiste à colorer les cheveux dans une teinte relativement foncée. Mais pour un nombre significatif de consommateurs de cosmétiques, qui possèdent ou désirent posséder une chevelure de couleur claire, il n'est pas acceptable d'assombrir la couleur de leur chevelure  
25 pour en améliorer l'éclat.

Un second procédé permettant d'augmenter l'éclat ou le brillant apparent d'une chevelure consiste à enduire les cheveux d'une substance dont l'indice de réfraction est élevé, et de préférence voisin de celui de la surface enduite ou un peu plus élevé que celui-ci. L'indice de réfraction des cheveux humains vaut 1,51-1,52. De nombreuses formulations cosmétiques de soins capillaires, destinées à augmenter l'éclat apparent des cheveux, contiennent des liquides de type phényl-triméthicone ( $M_3T$  où T représente un groupe phényle portant un ou des substituants) dont l'indice de réfraction vaut 1,46. Des exemples d'autres substances employées dans ce but sont le baume de copahu, dont l'indice de réfraction vaut 1,49, et l'huile minérale, dont l'indice de réfraction vaut 1,476.

Selon la présente invention, on parvient à augmenter le brillant ou l'éclat apparent des cheveux, ou à accroître l'intensité apparente de la couleur de produits cosmétiques colorés, en incorporant des des agents fluorescents d'avivage dans les compositions cosmétiques.

La présente invention offre donc un procédé permettant d'augmenter l'éclat apparent des cheveux, lequel procédé comporte

- 1) le fait de formuler une composition cosmétique adaptée pour être appliquée sur des cheveux humains, et
- 2) le fait d'y ajouter un agent fluorescent d'avivage.

La présente invention propose également un procédé permettant d'accroître l'intensité apparente de la couleur d'une composition cosmétique, lequel procédé comporte

- 1) le fait de formuler une composition cosmétique adaptée pour être appliquée sur le corps humain, et
- 2) le fait d'y ajouter un agent fluorescent d'avivage.

Les agents fluorescents d'avivage préférés sont choisis dans l'ensemble que constituent

- le 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-benzoxazole),
- le sel hexasodique d'acide 2,2'-{1,1-éthylène-bis[(3-sulfo-4,1-phénylène)imino(6-diéthylamino-1,3,5-triazine-4,2-diyl)imino]]bis(1,4-benzènedisulfonique),
- la 4-méthyl-7-diméthylamino-coumarine, et
- la 4-méthyl-7-diéthylamino-coumarine.

Les compositions cosmétiques que l'on peut améliorer selon le procédé de l'invention sont les produits de soins capillaires comme les conditionneurs, mousses, gels, produits de protection du cuticule et autres produits semblables, ainsi que les produits cosmétiques colorés comme les bâtons de rouge à lèvres et les vernis à ongles.

Dans des formulations cosmétiques, l'ajustement du rapport du pouvoir de réflexion spéculaire au pouvoir de réflexion diffuse dépend des caractéristiques d'amélioration de l'apparence que l'on veut conférer à la composition cosmétique. Par exemple, il n'est d'habitude pas souhaitable que des poudres de visage ou des produits semblables, avec lesquels on recherche un aspect mat, aient un fort brillant, c'est-à-dire un pouvoir de réflexion spéculaire élevé. Au contraire, dans le cas des formulations de soins capillaires, des bâtons de rouge à lèvres, des vernis à ongles et autres produits de ce type, il est souvent souhaitable d'accroître l'éclat, c'est-à-dire le rapport du pouvoir de réflexion spéculaire au pouvoir de réflexion diffuse.

La présente invention repose sur la découverte selon laquelle le fait d'ajouter une petite quantité d'un composé fluorescent à une formulation cosmétique permet d'en augmenter l'éclat apparent ou l'intensité de la couleur. La présente invention s'applique aussi à des formulations cosmétiques colorées translucides ou opaques, tels que bâtons de rouge à lèvres, vernis à ongles et autres produits semblables, où le fait d'incorporer des agents fluorescents d'avivage dans la composition permet d'augmenter l'intensité apparente de la couleur de celle-ci.

La relation entre les pouvoirs de réflexion spéculaire et de réflexion diffuse, en ce qui concerne les formulations cosmétiques, est habituellement comprise de la façon suivante : l'augmentation de l'indice de réfraction d'une composition entraîne une augmentation de l'éclat apparent de la formulation cosmétique lorsque celle-ci est appliquée sur des parties du corps humain. Mais on a trouvé, sans s'y attendre, que le fait d'incorporer de petites quantités de composés fluorescents dans ces compositions, insuffisantes pour modifier l'indice de réfraction de ces dernières, entraîne effectivement des améliorations évidentes et significatives de l'éclat ou du brillant apparent ou de l'intensité de couleur perçue.

Dans les formulations modernes de produits cosmétiques de soins capillaires, on utilise habituellement diverses silicones pour augmenter l'éclat ou le brillant apparent, et ce, selon deux principes. En premier lieu, on utilise des substances comme des liquides ou des gommes de type diméthicone pour obtenir un conditionnement avantageux des cheveux, ce qui fait que les fibres capillaires sont mieux alignées, et par conséquent, que la surface par laquelle la lumière est réfléchie devient plus lisse. Le second procédé, plus souvent employé, consiste à appliquer sur le cheveu une substance à haut indice de réfraction, typiquement une silicone modifiée par des groupes phényle, comme une phényltriméthicone, un phényl-méthyl-polysiloxane ou une diphényldiméthicone. Le concept sur lequel repose ce procédé est que ce sont les granules sous-jacents de mélanine qui réfléchissent la lumière. Donc, si la surface du cheveu est revêtue d'une substance dont l'indice de réfraction est voisin de celui du cuticule du cheveu, la diffusion de la lumière lorsque celle-ci traverse les divers interfaces cuticule/cuticule ou cuticule/cortex est moins importante.

On peut effectivement ajouter des adjuvants augmentant le brillant à divers produits de soins capillaires, et le plus couramment, à des produits de protection du cuticule et à des laques en atomiseur. D'autres produits, tels que fixateurs, crèmes, mousses, gels coiffants et produits similaires, peuvent donc eux aussi contenir de petites quantités d'agents fluorescents d'avivage, pour augmenter l'éclat apparent des cheveux. La Demanderesse fait remarquer que les produits conçus pour améliorer l'éclat de cheveux humains améliorent également l'éclat ou le brillant de poils non humains et qu'on peut donc employer aussi ces formulations dans le toilettage des animaux, pour donner à ceux-ci une meilleure apparence.

C'est ainsi que, par exemple, le fait d'incorporer 0,01 % en poids de 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-benzoxazole) (Uvitex OB<sup>®</sup>, un composé fluorescent disponible chez Ciba-Geigy) dans une diméthicone (polydiméthylsiloxane, silicone fluide à faible masse molaire) ne fait pas varier l'indice de réfraction de cette silicone liquide, qui vaut 1,4044. Mais on a constaté que lorsqu'on incorpore de ce composé fluorescent, à savoir du 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-

benzoxazole), dans des formulations cosmétiques de soins capillaires, l'éclat des cheveux est meilleur que celui qu'on obtient avec des formulations contenant un agent connu d'avivage, à savoir une phényltriméthicone. Ainsi, les compositions de soins capillaires conçues pour une application de finissage, conditionneurs, mousses, fixateurs, aérosols ou liquides en atomiseur, gels, crèmes, produits de protection du cuticule et autres produits semblables peuvent contenir un adjuvant fluorescent en tant qu'adjuvant améliorant l'éclat ou la couleur, ce qui augmente les avantages offerts par le produit cosmétique.

Cette observation est aussi valable pour d'autres formulations cosmétiques colorées, comme par exemple les vernis à ongles, bâtons de rouge à lèvres, ombres à paupières et mascaras. Les vernis à ongles constituent l'ensemble le plus étendu de produits cosmétiques de manucure. Quand on a commencé à employer ces produits cosmétiques, on ne trouvait que des vernis à ongles rose pâle ou incolores. Mais parmi les formulations actuelles, on trouve des vernis à ongles de couleurs et de nuances très variées.

Un vernis à ongles est essentiellement constitué d'une substance filmogène dissoute dans un solvant volatil et biocompatible. Cette substance filmogène doit être capable de disperser en son sein ou de supporter des matières colorantes, et de former sur les ongles, en séchant, un revêtement continu, lisse et brillant.

Quand on emploie une formulation de type vernis en cosmétique, il faut tenir compte de beaucoup de choses. La première et la plus importante est que la formulation doit être sans danger pour les ongles et la peau qui les entoure. Il est préférable que la formulation n'ait aucun effet colorant, pour qu'on puisse aisément, si on le désire, l'enlever et en mettre une autre de couleur différente. La formulation doit être facile à étaler, et couvrir l'ongle de façon homogène en mouillant bien la surface et en coulant bien dessus, tout en séchant en un temps relativement court, c'est-à-dire en une ou deux minutes au plus. Le film formé par le vernis à ongles doit être brillant, flexible et tenace, et bien adhérer à l'ongle. Le vernis à ongles sec doit résister à l'eau et aux solutions détergentes, mais il doit également laisser passer l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, puisqu'il est étalé sur

un matériau biologique. Outre toutes ces caractéristiques de durabilité, il faut également qu'on puisse facilement enlever un vernis à ongles quand on le veut.

5 La substance filmogène le plus typiquement utilisée dans des vernis à ongles est la nitrocellulose, obtenue par réaction d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sur du coton ou de la pâte de bois. Ce sont le degré de nitration et le degré de polymérisation des chaînes de cellulose qui déterminent la viscosité de la nitrocellulose. Esters et cétones sont les solvants habituellement appropriés, et c'est  
10 l'acétate d'éthyle qui est en général le solvant préféré. En plus, on ajoute d'autres solvants qui facilitent l'addition de plastifiants ou de résines secondaires.

Les vernis à ongles contiennent donc un polymère filmogène de base comme de la nitrocellulose, des solvants principaux comme des cétones ou des esters, des co-solvants comme des alcools, qui favori-  
15 sent la dissolution d'autres composants, des résines secondaires comme un produit de condensation de para-toluènesulfonamide et de formaldéhyde, des plastifiants, des pigments, des agents nacrants, des absorbeurs d'UV et des substances biologiques comme des protéines. Les absorbeurs d'UV absorbent le rayonnement ultraviolet nuisible, et  
20 protègent ainsi l'intégrité du vernis à ongles.

Les bâtons de rouge à lèvres sont un autre type de produits cosmétiques colorés qui peuvent bénéficier d'un avivage des pigments par un composé fluorescent. Les critères de formulation des bâtons de rouge à lèvres sont tout à fait différents de ceux des vernis à ongles.  
25 Dans l'idéal, tant un vernis à ongles qu'un bâton de rouge à lèvres doivent être sûrs du point de vue dermatologique, mais un bâton de rouge à lèvres doit aussi être comestible puisqu'on l'applique sur les lèvres. C'est aussi pour cela que les ingrédients utilisés dans la formulation d'un bâton de rouge à lèvres doivent présenter un goût et une odeur agréables. Comme pour les vernis à ongles, les caractéristiques filmo-  
30 gènes des bâtons de rouge à lèvres sont importantes car ceux-ci ne doivent pas baver, couler ou former des petites boules. Ils doivent en outre résister à l'eau, comme les vernis à ongles. Mais à la différence de ceux-ci, il faut pouvoir les formuler en un matériau susceptible de  
35

former un bâton et de s'étaler sur les lèvres lorsqu'on déplace le bâton sur celles-ci en l'y appuyant, ou en un matériau facile à appliquer, en crayon à lèvres ou en baguette de couleur à faire rouler sur les lèvres, quand on déplace un tel objet sur les lèvres en l'y appuyant. Comme  
5 aucun matériau simple ne possède ces caractéristiques, les bâtons de rouge à lèvres sont des mélanges complexes d'huiles, de cires et d'autres matières grasses.

Pour assumer pleinement son rôle dans un bâton de rouge à lèvres, le mélange de matières huileuses et cireuses, qui assure l'étalement ou le dépôt du rouge sur les lèvres, doit également jouer le rôle  
10 de véhicule pour les pigments. Les premiers pigments de rouge à lèvres étaient à base de carmin, puis d'éosine, c'est-à-dire de 2,4,5,7-tétrabromofluorescéine (D & C n° 21). Ces pigments ont été supplantés par des pigments de type oxyde, par exemple des laques de baryum ou d'aluminium, et l'on a aussi transformé des pigments solubles en  
15 pigments insolubles. Puisque les rouges à lèvres sont des mélanges complexes d'huiles et de cires qui fondent à des températures différentes, un peu supérieures à la température du corps humain, on ne dispose que d'un choix limité de pigments pour établir une formulation qui permette d'obtenir des propriétés homogènes, de faciliter la fabri-  
20 cation et de garantir une certaine stabilité du produit pendant son emploi par le consommateur. L'addition d'un agent d'avivage, comme un agent fluorescent d'avivage, élargit le domaine d'utilité des pigments existants, tout en donnant des produits dont la couleur est renforcée. On peut ajouter la composition d'avivage à la composition de  
25 rouge à lèvres contenant le pigment colorant dont on veut renforcer la couleur, ou bien on peut la formuler séparément et en faire une composition de couche sous-jacente ou de couche sus-jacente, que l'on applique séparément, mais dont le rôle est encore d'aviver la couleur du  
30 rouge à lèvres.

L'addition de composés fluorescents, tels que

- 1) l'Uvitex OB® disponible chez Ciba-Geigy, qui est du 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-benzoxazole),
- 2) le Tinopal SFP® disponible chez Ciba-Geigy, qui est du sel hexasodique d'acide 2,2'-{1,1-éthylène-bis[(3-sulfo-4,1-phénylène)imino(6-  
35



diéthylamino-1,3,5-triazine-4,2-diyl)imino]]bis(1,4-benzènedisulfonique),

3) le Calcofluor-LD® disponible chez BASF, qui est de la 4-méthyl-7-diméthylamino-coumarine, et

5 4) le Calcofluor-RWP® disponible chez BASF, qui est de la 4-méthyl-7-diéthylamino-coumarine,

à la formulation de pigment a pour résultat une augmentation de l'intensité apparente de la couleur d'une formulation donnée de pigment coloré. On peut aussi ajouter, avec des résultats similaires, d'autres composés fluorescents d'avivage, par exemple ceux qui appartiennent  
10 à la classe des triazinylstilbènes ou à celle des aminocoumarines. Fondamentalement, les composés fluorescents absorbent de la lumière à une certaine longueur d'onde et en réémettent à une autre longueur d'onde. Souvent, la lumière absorbée se trouve dans le domaine bleu ou  
15 ultraviolet du spectre et la lumière réémise se situe dans le domaine visible, à une longueur d'onde plus petite. Ce phénomène d'absorption et de réémission de lumière intensifie la couleur perçue du produit cosmétique ou en augmente l'éclat.

Dans des formulations cosmétiques, on peut employer ces  
20 composés en des proportions qui se situent dans un intervalle très large qui va d'environ 0,0005 à environ 5,000 % en poids, de préférence de 0,0005 à 2,500 % en poids, mieux encore de 0,005 à 1,000 % en poids, et surtout de 0,005 à 0,500 % en poids.

Ces composés fluorescents d'avivage sont solubles dans un  
25 grand nombre des solvants utilisés pour préparer des formulations cosmétiques. En fonction de l'agent fluorescent d'avivage particulier choisi, on peut formuler les matières employées dans des systèmes aqueux, non-aqueux ou aqueux-alcooliques. On donne ci-dessous une  
30 liste non exhaustive des solvants qui conviennent comme véhicules, non seulement pour les produits cosmétiques, mais aussi pour les agents fluorescents d'avivage : 1-méthyl-2-pyrrolidinone, acide acétique 1 N, n-butanol, alkyl-méthicones, cyclohexane, cyclométhicone, diéthylène-glycol, éther monobutylique de diéthylèneglycol, diméthicone, diméthiconol, dipropylèneglycol, éthanol à 95 %, éthoxydiglycol, éthoxy-  
35 éthanol, acétate d'éthyle, n-heptane, n-hexane, acide chlorhydrique 0,1 N,

isopropanol, méthyl-éthyl-cétone, phényltriméthicone, tétrahydronaph-  
talène, triéthylèneglycol, eau, et leurs mélanges. D'autres solvants uti-  
lisables avec les compositions de la présente invention sont cités dans  
le livre "International Cosmetic Ingredient Dictionary", 5<sup>ème</sup> édition,  
5 publié sous la direction de John A. Wenninger et de G.N. McEwen Jr,  
par la Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington,  
D.C. (1993).

### Exemples

#### 10 Produit de protection du cuticule

On a effectué des essais qualitatifs pour estimer l'éclat appa-  
rent apporté par plusieurs formulations cosmétiques à des cheveux  
humains d'un brun moyen. On a réalisé ces essais sur des tresses de  
cheveux de personne caucasienne, en notant les résultats sur une  
15 échelle allant de 1 à 5, la note 1 étant attribuée à des cheveux déten-  
dus de personne afro-américaine, ternis par immersion de 5 minutes  
dans de l'hexane, et la note 5 à des cheveux de personne orientale,  
brillants après avoir été traités avec de l'huile minérale.

On dissout du 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butylbenzoxa-  
20 zole), en une concentration de 0,01 % en poids, dans une diméthicone  
liquide (viscosité de 350 centistokes, c'est-à-dire de  $3,5 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s).  
Cette solution d'agent d'avivage dans une diméthicone est ensuite  
diluée à 20 % dans une cyclométhicone qui est un mélange 85/15  
d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane, ce  
25 qui donne une concentration finale de 0,002 % en poids de substance  
active, c'est-à-dire d'agent fluorescent d'avivage. On pulvérise cette  
solution diluée sur une tresse de cheveux de 2 g et de 15,24 cm (6 pou-  
ces), en utilisant un atomiseur à pompe, sur la valve duquel on appuie  
à trois reprises pour chaque côté de la tresse, ce qui fait qu'on envoie  
30 sur la tresse au total 0,6 g de solution, soit 0,0012 g de 2,2'-(2,5-thio-  
phène-diyl)bis(5-t-butylbenzoxazole). On avait préparé toutes les tres-  
ses utilisées à partir de cheveux humains de personne caucasienne, d'un  
brun moyen. Un jury interne de 21 participants a constaté que les tresses  
traitées avec l'agent fluorescent d'avivage sont plus brillantes, autrement  
35 dit qu'elles ont plus d'éclat, que les tresses témoins qui étaient :

- 1) une tresse shampooinée non soumise à un traitement de conditionnement,
- 2) une tresse shampooinée traitée avec un agent de brillantage en atomiseur (Citrishine®) disponible sur le marché, et
- 5 3) une tresse shampooinée traitée avec un produit de protection du cuticule, à base de silicone et contenant une phényltriméthicone et un agent d'avivage connu.

On laisse toutes les tresses sécher à l'air, avant d'en évaluer l'éclat.

10

Tableau 1

Résultats de l'évaluation de l'éclat des cheveux

| <u>Traitement</u>                                    | <u>Note</u> |
|--|-------------|
| Témoin sans traitement                               | 2,9         |
| Produit de protection du cuticule                    | 3,5         |
| 15 Agent de brillantage du commerce,<br>en atomiseur | 3,3         |
| Solution d'Uvitex OB®                                | 4,2         |

20 Par rapport au témoin sans traitement, le produit de protection du cuticule et l'agent de brillantage du commerce en atomiseur avivent tous les deux l'éclat apparent de cheveux humains. Mais la composition contenant un agent fluorescent d'avivage en renforce plus l'éclat que ne le font les composés connus de brillantage. L'action de l'agent fluorescent d'avivage n'est pas lié aux effets habituels mettant

25 en jeu l'indice de réfraction, puisque l'indice de réfraction de la solution d'agent d'avivage dans le mélange de diméthicone et de cyclométhicone n'est pas sensiblement différent de celui de ce mélange.

### Rouge à lèvres

30

On ajoute 0,1 g d'un mélange de 0,50 g d'Uvitex OB® et de 49,50 g de diméthicone à 9,9 g d'une imitation, à base de cire, d'une formulation de rouge à lèvres longue durée du commerce, Revlon Color Stay®. On fait une autre préparation en utilisant de l'Uvitex OB® à la même concentration dans une alkyl-méthicone, et l'on ajoute cette

35 préparation à la même base de rouge à lèvres, en la même proportion

- pondérale, et l'on obtient ainsi une deuxième formulation à évaluer. On fait fondre ensemble les ingrédients de rouge à lèvres, on y ajoute l'agent fluorescent d'avivage, en agitant bien le tout, et l'on verse la formulation fondue dans un moule où on la laisse refroidir. On compare les produits ainsi obtenus, en essai sur demi-lèvres, et un jury interne a estimé qu'ils donnent une couleur nettement plus brillante que celle obtenue sur le côté enduit du produit témoin, qui est exactement la même formulation, mais sans addition d'agent fluorescent d'avivage.

## REVENDICATIONS

1. Procédé permettant d'augmenter l'éclat apparent des cheveux, caractérisé en ce qu'il comporte

1) le fait de formuler une composition cosmétique adaptée pour être appliquée sur des cheveux humains, et

5 2) le fait d'y ajouter un agent fluorescent d'avivage.

2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute ledit agent fluorescent d'avivage en une proportion pondérale, rapportée au poids total de ladite composition cosmétique, d'environ 0,0005 % à environ 5,000 %.

10 3. Procédé conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que ledit agent fluorescent d'avivage est choisi dans l'ensemble que constituent

- le 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-benzoxazole),

15 - le sel hexasodique d'acide 2,2'-{1,1-éthylène-bis[(3-sulfo-4,1-phénylène)imino(6-diéthylamino-1,3,5-triazine-4,2-diyl)imino)]}bis(1,4-benzènedisulfonique),

- la 4-méthyl-7-diméthylamino-coumarine, et

- la 4-méthyl-7-diéthylamino-coumarine.

20 4. Procédé conforme à la revendication 3, caractérisé en ce que ladite composition cosmétique est choisie dans l'ensemble que constituent les conditionneurs capillaires, mousses capillaires, fixateurs capillaires, produits capillaires en atomiseur, gels capillaires, crèmes capillaires et produits de protection du cuticule des cheveux.

25 5. Procédé conforme à la revendication 3, caractérisé en ce que ladite composition cosmétique contient en outre un solvant choisi dans l'ensemble formé par les 1-méthyl-2-pyrrolidinone, acide acétique 1 N, n-butanol, alkyl-méthicones, cyclohexane, cyclométhicone, diéthylèneglycol, éther monobutylique de diéthylèneglycol, diméthicone, diméthiconol, dipropylèneglycol, éthanol à 95 %, éthoxydiglycol, éthoxy-éthanol, acétate d'éthyle, n-heptane, n-hexane, acide chlorhydrique 0,1 N, isopropanol, méthyl-éthyl-cétone, phényltriméthicone, 30 tétrahydronaphtalène, triéthylèneglycol, eau, et leurs mélanges.

6. Procédé permettant d'accroître l'intensité apparente de la couleur d'une composition cosmétique, lequel procédé comporte

- 1) le fait de formuler une composition cosmétique adaptée pour être appliquée sur le corps humain, et
- 2) le fait d'y ajouter un agent fluorescent d'avivage.

7. Procédé conforme à la revendication 6, caractérisé en ce que l'on ajoute ledit agent fluorescent d'avivage en une proportion pondérale, rapportée au poids total de ladite composition cosmétique, d'environ 0,0005 % à environ 5,000 %.

8. Procédé conforme à la revendication 7, caractérisé en ce que ledit agent fluorescent d'avivage est choisi dans l'ensemble que constituent

- le 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-benzoxazole),
- le sel hexasodique d'acide 2,2'-{1,1-éthylène-bis[(3-sulfo-4,1-phénylène)imino(6-diéthylamino-1,3,5-triazine-4,2-diyl)imino)]}bis(1,4-benzènedisulfonique),
- la 4-méthyl-7-diméthylamino-coumarine, et
- la 4-méthyl-7-diéthylamino-coumarine.

9. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que ladite composition cosmétique contient en outre un solvant choisi dans l'ensemble formé par les 1-méthyl-2-pyrrolidinone, acide acétique 1 N, n-butanol, alkyl-méthicones, cyclohexane, cyclométhicone, diéthylèneglycol, éther monobutylique de diéthylèneglycol, diméthicone, diméthiconol, dipropylèneglycol, éthanol à 95 %, éthoxydiglycol, éthoxy-éthanol, acétate d'éthyle, n-heptane, n-hexane, acide chlorhydrique 0,1 N, isopropanol, méthyl-éthyl-cétone, phényltriméthicone, tétrahydronaphtalène, triéthylèneglycol, eau, et leurs mélanges.

10. Procédé conforme à la revendication 9, caractérisé en ce que la composition cosmétique colorée est choisie dans l'ensemble que constituent les vernis à ongles et les bâtons de rouge à lèvres.

11. Composition cosmétique, caractérisée en ce qu'elle contient un agent fluorescent d'avivage.

12. Composition conforme à la revendication 11, caractérisée en ce que ledit agent fluorescent d'avivage est choisi dans l'ensemble que constituent

- le 2,2'-(2,5-thiophène-diyl)bis(5-t-butyl-benzoxazole),
- le sel hexasodique d'acide 2,2'-(1,1-éthylène-bis[(3-sulfo-4,1-phénylène)imino(6-diéthylamino-1,3,5-triazine-4,2-diyl)imino]))bis(1,4-benzènedisulfonique),
- 5 - la 4-méthyl-7-diméthylamino-coumarine, et
- la 4-méthyl-7-diéthylamino-coumarine.





3/5/1

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013974561

WPI Acc No: 2001-458774/200150

XRAM Acc No: C01-138777

Topical composition for improving skin and hair appearance contains a copolymer with an optical brightener(s) covalently fixed to a copolymer chain

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: CHEVALIER V; DAUGA C

Number of Countries: 028 Number of Patents: 005

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No   | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| EP 1099716    | A1   | 20010516 | EP 2000402928 | A    | 20001023 | 200150 B |
| FR 2800612    | A1   | 20010511 | FR 9914150    | A    | 19991110 | 200150   |
| JP 2001181132 | A    | 20010703 | JP 2000342549 | A    | 20001109 | 200153   |
| CN 1295830    | A    | 20010523 | CN 2000132389 | A    | 20001109 | 200154   |
| KR 2001051561 | A    | 20010625 | KR 200066385  | A    | 20001109 | 200172   |

Priority Applications (No Type Date): FR 9914150 A 19991110

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 1099716 A1 F 13 C08F-246/00

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

FR 2800612 A1 A61K-007/48

JP 2001181132 A 10 A61K-007/00

CN 1295830 A A61K-007/025

KR 2001051561 A A61K-007/40

Abstract (Basic): EP 1099716.A1

NOVELTY - Topical composition contains a copolymer with an optical brightener(s) covalently fixed to a copolymer chain.

USE - As a cosmetic composition, for the preparation of a dermatological composition, for topical application to skin to bleach it or unify the color, give greater transparency or give a porcelain effect; for the prevention and/or treatment of shadows, for the care or masking or blemishes, as a foundation, as a lipstick, nail varnish or mascara to increase shine and for increasing the shine of hair (all claimed).

ADVANTAGE - Skin and hair appearance are improved.

pp; 13 DwgNo 0/0

Title Terms: TOPICAL; COMPOSITION; IMPROVE; SKIN; HAIR; APPEAR; CONTAIN;  
COPOLYMER; OPTICAL; BRIGHTEN; COVALENT; FIX; COPOLYMER; CHAIN

Derwent Class: A14; A96; D21; E13; E23

International Patent Class (Main): A61K-007/00; A61K-007/025; A61K-007/40;  
A61K-007/48; C08F-246/00

International Patent Class (Additional): A61K-007/02; A61K-007/032;  
A61K-007/04; A61K-007/043; A61K-007/06; A61K-007/13; A61K-007/135;  
A61K-007/42; C08F-220/30

File Segment: CPI

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 800 612**

②1 N° d'enregistrement national : **99 14150**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/48, A 61 K 7/02, 7/06

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 10.11.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 11.05.01 Bulletin 01/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DAUGA CHRISTOPHE et CHEVA-  
LIER VERONIQUE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L OREAL.

⑤4 COMPOSITION, NOTAMMENT COSMETIQUE, COMPRENANT UN COPOLYMERE SUR LEQUEL EST FIXE AU  
MOINS UN AZURANT OPTIQUE.

⑤7 L'invention concerne une composition pour applica-  
tion topique comprenant, dans un milieu physiologiquement  
acceptable, au moins un copolymère comportant au moins  
un azurant optique fixé sur la chaîne du copolymère par une  
liaison covalente.

De préférence, le copolymère est formé de motifs A et  
de motifs B comportant un azurant optique C lié de façon co-  
valente aux motifs B, et il comprend de 4 à 30% en poids  
d'azurant optique C par rapport au poids total du copolymère.

La composition selon l'invention est notamment desti-  
née à blanchir et/ ou augmenter l'éclat de la peau, des mu-  
queuses ou des phanères, en particulier pour conférer au  
teint une plus grande uniformité, une plus grande transpa-  
rence et/ ou un aspect de porcelaine.

FR 2 800 612 - A1



L'invention a pour objet une composition pour application topique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère comportant au moins un azurant optique fixé sur la chaîne du copolymère par une liaison covalente. L'invention a également pour objet les utilisations de cette composition dans le soin et le maquillage de la peau, des phanères et/ou des muqueuses.

Il est fréquent que les personnes ayant une peau colorée, voire foncée, désirent s'éclaircir la peau et utilisent dans ce but des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des agents de blanchiment.

10

Les substances les plus utilisées comme agent de blanchiment sont l'hydroquinone et ses dérivés, l'acide kojique et ses dérivés, l'acide azélaïque, l'arbutine et ses dérivés, seuls ou en association avec d'autres actifs.

15 De telles compositions comprenant des agents de blanchiment sont également utilisées par les personnes dont la peau présente des dyschromies, ces dyschromies pouvant être d'origines diverses : âge (tâches de vieillesse), exposition aux UV, masque de grossesse, pathologie de la peau, etc.

20 Toutefois, ces agents ne sont pas dépourvus d'inconvénients. En particulier, il est nécessaire de les utiliser de façon prolongée et en des quantités élevées pour observer un effet de blanchiment de la peau. On n'observe pas un effet immédiat à l'application de compositions les comprenant.

25 En outre, l'hydroquinone et ses dérivés sont utilisés en quantité efficace pour voir apparaître un effet blanchissant. Or, l'hydroquinone est connue pour sa cytotoxicité vis-à-vis du mélanocyte.

Par ailleurs, l'acide kojique et ses dérivés présentent l'inconvénient d'être coûteux et de ne pouvoir, pour cette raison, être utilisés en quantité importante dans des produits à large diffusion commerciale.

30

Il est connu d'utiliser des compositions cosmétiques susceptibles d'uniformiser le teint, et éventuellement de conférer un aspect blanc immédiat, ces compositions étant constituées de poudres dispersées dans un liant. Les poudres sont généralement des pigments blancs ou colorés suivant l'effet souhaité et/ou des charges de formes différentes (lamellaires, 5 sphériques) suivant l'effet recherché. L'uniformisation du teint est obtenue essentiellement grâce au pouvoir couvrant apporté par les pigments et les charges.

L'inconvénient de telles compositions est que l'estompage des défauts de la peau est apporté par le pouvoir couvrant des compositions. La peau ainsi maquillée perd son 10 aspect naturel du fait du manque de transparence de ces compositions.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été proposé dans la demande EP-A-0 962 224 (non publiée à ce jour) au nom de la Demanderesse de remplacer les charges ci-dessus par des azurants optiques tels que les dérivés du stilbène, les dérivés coumariniques, les dérivés 15 oxazole et benzoxazole et les dérivés imidazole. De tels composés sont par exemple disponibles sous les dénominations commerciales Tinopal SOP® et Uvitex OB® auprès de la société CIBA GEIGY. Les azurants optiques permettent, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques, d'obtenir un teint blanc, uniforme, homogène, d'aspect naturel, ces compositions présentant une transparence satisfaisante 20 après application sur la peau.

On rappelle que les azurants optiques sont des agents de blanchiment par voie optique, constitués par des composés chimiques dotés de propriétés de fluorescence, qui absorbent dans l'ultraviolet (absorption maximale à une longueur d'onde inférieure à 400 nm) et 25 réémettent de l'énergie par fluorescence pour une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 830 nm. Une émission d'énergie comprise entre 400 nm et 480 nm résulte en une émission dans le bleu du domaine visible, ce qui contribue, lorsque cette émission a lieu sur la peau, à la blanchir visuellement.

30 On connaît en outre de la demande de brevet française publiée sous le numéro FR-2 741 261 des compositions cosmétiques comprenant des agents fluorescents d'avivage

également connus comme azurants optiques. Ces agents présentent l'avantage d'intensifier l'éclat et d'aviver les teintes des compositions cosmétiques les comprenant à l'application sur la peau ou les cheveux. Il est en particulier décrit des compositions capillaires et de maquillage (mascara, vernis-à-ongles, rouge-à-lèvres, poudres).

5

La Demanderesse a maintenant découvert qu'un azurant optique particulier, ayant des propriétés de fluorescence supérieures à celles des azurants connus, pouvait avantageusement être utilisé pour obtenir un blanchiment immédiat et/ou améliorer l'éclat de la peau de la peau, des muqueuses et des phanères.

10

Cet azurant optique particulier, ainsi que son mode de préparation, sont décrits dans la demande FR 99/10942.

Il s'agit d'un copolymère comportant au moins un azurant optique fixé sur la chaîne du  
15 copolymère par une liaison covalente.

On a déjà envisagé de réaliser des polymères et copolymères comportant des azurants optiques afin de blanchir les polymères et d'obtenir des produits blancs résistant aux lavages et aux solvants, pour diverses applications, notamment pour le blanchiment des  
20 textiles, du papier et des matières plastiques, par exemple pour la fabrication d'objets d'usage courant tels que des jouets, des articles de papeterie, etc.

Il est également connu de fixer des azurants optiques sur des polymères ou copolymères pour éviter leur dispersion dans divers milieux. On pourra ainsi se référer à I. Grabchev et  
25 T. Philipova, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 263, 1998, 1-4, page 4508 et à T. N. Konstantinova et I. K. Grabchev, Polymer International, 43, 1997, pp. 39-44.

Il n'a toutefois jamais été proposé d'utiliser des polymères et copolymères comportant des azurants optiques pour une application topique sur la peau, les muqueuses ou les  
30 phanères.

La présente invention a ainsi pour objet une composition pour application topique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère comportant au moins un azurant optique fixé sur la chaîne du copolymère par une liaison covalente.

5

Ce copolymère particulier confère avantageusement à la composition selon l'invention une émission de fluorescence d'intensité lumineuse optimale dans la région violet-bleu du spectre visible et peut être fabriqué par des procédés faciles à mettre en œuvre à partir de monomères polymérisables solubles dans des solvants organiques.

10

De plus, le fait que l'azurant optique soit fixé par une liaison covalente sur la chaîne polymère empêche sa libération dans le milieu environnant, ce qui le rend compatible avec divers milieux hydrophiles ou hydrophobes. Cette fixation le rend ainsi insensible aux réactions chimiques et le rend compatible avec d'autres colorants, si nécessaire.

15

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, le copolymère est formé de motifs A et de motifs B comportant un azurant optique C lié de façon covalente aux motifs B, et il comprend de 4 à 30% en poids d'azurant optique C par rapport au poids du copolymère total.

20

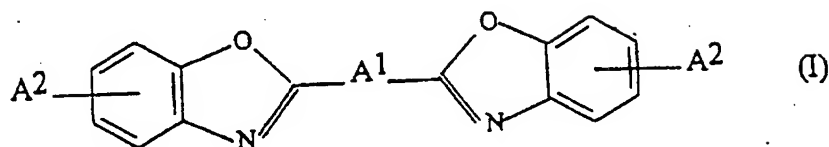
Il a en effet été découvert que l'intensité lumineuse de l'émission fluorescente est maximale quand on limite à une plage précise la teneur en azurant optique du copolymère. Elle est en particulier supérieure à celle observée pour les copolymères décrits dans les deux publications mentionnées précédemment. En revanche, une teneur en azurant  
25 optique du copolymère supérieure à 30% en poids peut conduire à une extinction ou "quenching" du phénomène de fluorescence.

L'azurant optique fixé dans ce copolymère peut être choisi parmi les azurants optiques connus et utilisés jusqu'à présent comme blanchissants.

30

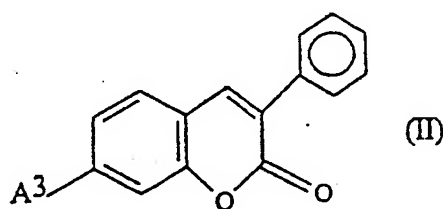
On peut utiliser en particulier un azurant optique choisi dans le groupe constitué :

1) des bis(benzoxazol-2-yl) de formule (I) :



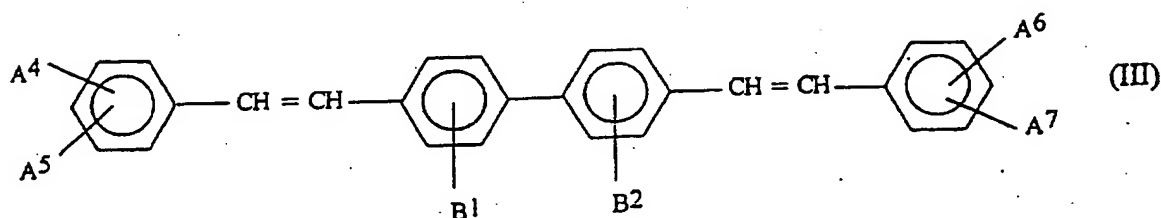
dans laquelle A<sup>1</sup> est un groupe aromatique, hétérocyclique ou alcoylène, et A<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;

2) des coumarines de formule (II) :



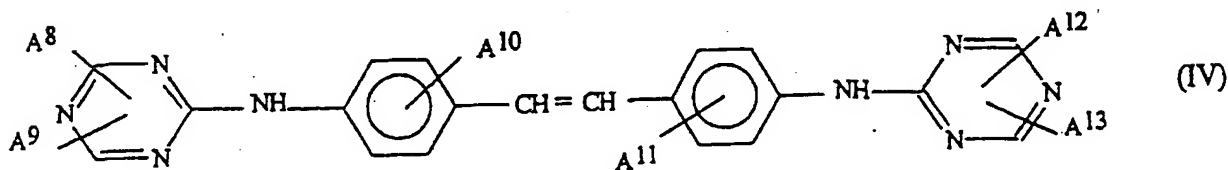
dans laquelle A<sup>3</sup> est un groupe hétérocyclique ;

3) des bis(styryl)biphényle de formule (III) :



dans laquelle A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'hydrogène, -SO<sub>3</sub>Na ou un groupe alkyle ; et

4) des dérivés de triazine-stilbène de formule (IV) :



dans laquelle  $A^8$ ,  $A^9$ ,  $A^{12}$  et  $A^{13}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe  $-\text{SO}_3\text{Na}$  ou un groupe phénylamino, dialkylamino ou morpholino, et  $A^{10}$  et  $A^{11}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou  $-\text{SO}_3\text{Na}$ .

- 5 Dans les formules données ci-dessus, les groupes aromatiques utilisés peuvent être des groupes comportant un ou plusieurs noyaux benzéniques, par exemple des groupes phényle, biphényle, phényle substitués ou des groupes aromatiques formés à partir d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, comme les groupes naphthyle, phénanthryle, anthracényle, fluoranthényle, etc.

10

Les groupes hétérocycliques sont des groupes hydrocarbonés, saturés ou insaturés, comportant un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N et S. A titre d'exemple de groupes hétérocycliques, on peut citer les groupes thiényle, furyle, pyrannyle, isobenzofurannyle, isobenzothiényne, pyrrolyle, pyridyle, pyrazolyle.

15

Les groupes alcoylène utilisés peuvent être linéaires ou ramifiés et comporter de 3 à 16 atomes de carbone.

20

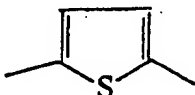
Les groupes alkyle susceptibles d'être utilisés sont des groupes linéaires ou ramifiés, ayant de préférence de 1 à 16 atomes de carbone. On utilise en particulier le groupe tert-butyle.

25

Lorsque dans la formule (IV),  $A^8$ ,  $A^9$ ,  $A^{12}$  et/ou  $A^{13}$  représentent un groupe dialkylamino, les groupes alkyle ont de préférence de 1 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple, l'azurant optique peut répondre à la formule (III) dans laquelle  $A^4$  et  $A^5$  représentent un groupe alkyle, par exemple le groupe tert-butyle et  $A^6$ ,  $A^7$ ,  $B^1$  et  $B^2$  représentent un atome d'hydrogène.

On peut aussi utiliser un azurant optique répondant à la formule (I) dans laquelle  $A^1$  représente le groupe :

30





et A<sup>2</sup> représente le groupe tert-butyle.

On peut encore utiliser un azurant optique répondant à la formule (IV) dans laquelle A<sup>10</sup> et  
 5 A<sup>11</sup> représentent -SO<sub>3</sub>Na et A<sup>8</sup>, A<sup>9</sup>, A<sup>12</sup> et A<sup>13</sup> représentent le groupe phénylamino.

Dans le copolymère de l'invention, les motifs A et B peuvent être issus de divers monomères polymérisables de structures similaires ou différentes.

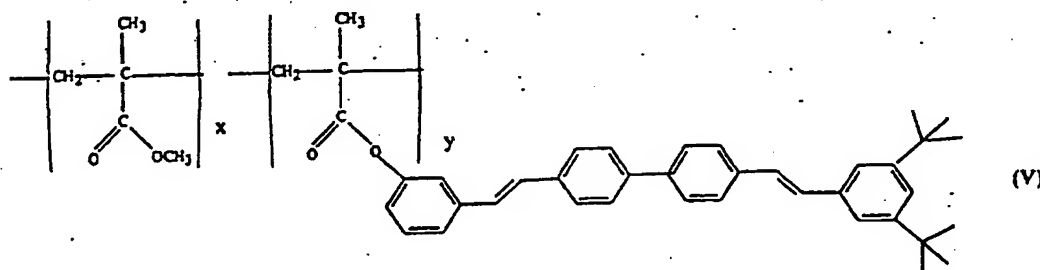
10 Ainsi, la succession des motifs A et B peut correspondre au squelette d'un polymère naturel tel que les hydroxyéthers de cellulose, les polysaccharides, les esters de cellulose, des protéines modifiées et des hydrolysats de protéines. De préférence, les motifs A et B sont des motifs de polymères synthétiques, par exemple des motifs issus de monomères acryliques, méthacryliques, vinyliques, oléfiniques et/ou styréniques.

15

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère comprend des motifs A issus du méthacrylate de méthyle et des motifs B issus du méthacrylate de l'azurant optique.

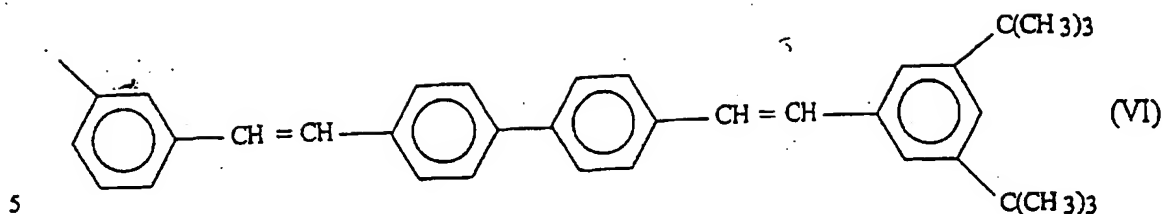
A titre d'exemple, le copolymère peut répondre à la formule (V) :

20



25

dans laquelle x et y sont tels que la proportion massique de groupes azurants optiques C de formule (VI) :



représente de 4 à 30% du poids total du copolymère.

- 10 Dans cette formule, les motifs A sont formés du méthacrylate de méthyle et les motifs B du méthacrylate de l'azurant optique. Ils sont répartis de façon aléatoire dans la chaîne du copolymère.

De préférence, la proportion massique de groupes azurants optiques C représente 8 à 10%  
 15 en poids du copolymère total. Cette limitation de la quantité d'azurant optique permet de diminuer le coût du copolymère utilisé selon l'invention, et par conséquent de la composition elle-même, tout en obtenant l'effet maximal de fluorescence réémise.

Les copolymères de l'invention peuvent être préparés par des procédés classiques, par  
 20 exemple par copolymérisation radicalaire d'un monomère A' et d'un monomère B' sur lequel est fixé l'azurant optique C par une liaison covalente. Cette copolymérisation radicalaire est généralement effectuée en solution organique en présence d'un amorceur de polymérisation tel que l'azoisobutyronitrile. On peut aussi préparer le copolymère de l'invention par le procédé décrit dans la demande FR 99/10942.

25

La composition selon l'invention trouve une application dans le soin et le maquillage de la peau, des muqueuses et des phanères.

L'invention concerne ainsi un procédé cosmétique pour augmenter la clarté et/ou l'éclat de  
 30 la peau, des muqueuses ou des phanères, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau, les muqueuses ou les phanères une composition telle que définie précédemment.

L'invention concerne également un procédé cosmétique pour augmenter la brillance des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une composition telle que définie précédemment.

5 Ces applications seront maintenant détaillées.

L'invention a en particulier pour objet l'utilisation de la composition précitée comme composition cosmétique, ou pour la préparation d'une composition dermatologique, pour application topique sur la peau, en vue de blanchir la peau et/ou conférer au teint une plus  
10 grande uniformité, une plus grande transparence et/ou un aspect de porcelaine. Une telle utilisation est particulièrement efficace sur les peaux asiatiques, bien qu'elle convienne également aux peaux caucasiennes.

Lorsque la composition selon l'invention est une composition de soin de la peau, la  
15 composition selon l'invention comprend en outre de préférence au moins un agent dépigmentant. Cette association permet de combiner l'effet blanchissant à long terme de l'agent dépigmentant, par inhibition de la synthèse de mélanine, et l'effet blanchissant immédiat de l'azurant optique.

20 Comme agent dépigmentant, les compositions selon l'invention peuvent par exemple comprendre au moins l'un des composés suivants : l'acide kojique ; l'acide ellagique ; l'arbutine et ses dérivés tels que ceux décrits dans les demandes EP-895 779 et EP-524 109 ; l'hydroquinone ; les dérivés d'aminophénol tels que ceux décrits dans les demandes WO 99/10318 et WO 99/32077, et en particulier le N-cholestéryloxy-carbonyl-para-aminophénol et le N-éthoxyloxy-carbonyl-para-aminophénol ; les dérivés d'iminophénol, en  
25 particulier ceux décrits dans la demande WO 99/22707 ; l'acide L-2-oxothiazolidine-4-carboxylique ou procystéine, ainsi que ses sels et esters ; l'acide ascorbique et ses dérivés, notamment le glucoside d'ascorbyle ; et les extraits de plantes, en particulier de réglisse, de mûrier et de scutellaire, sans que cette liste soit limitative.

De préférence, une telle composition comprend en outre au moins un agent susceptible de filtrer les UV et/ou au moins un agent desquamant. A cet égard, le copolymère selon l'invention peut lui-même être considéré comme un absorbeur UV, de sorte que son association avec un filtre UV classique permet d'additionner les effets de ces deux  
5 composés et éventuellement de réduire la quantité de filtre UV nécessaire à l'obtention d'un Facteur de Protection Solaire donné. Cela présente un avantage, dans la mesure où les filtres UV ont une forte influence sur la rhéologie des compositions les contenant, de sorte qu'ils restreignent la liberté de formulation de ces compositions en terme de texture.

10 Parmi les agents susceptibles de filtrer les UV, on peut citer les filtres organiques hydrophiles ou lipophiles et les filtres minéraux.

Les filtres hydrophiles peuvent être notamment choisis parmi les dérivés de la benzophénone, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les dérivés du camphre ou  
15 encore parmi les dérivés de benzimidazole.

Les filtres hydrophiles peuvent être présents dans la composition finale selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,2 à 10 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

20

Les filtres lipophiles convenant particulièrement bien à la présente invention peuvent être choisis parmi les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de benzimidazole, les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et les silicones filtres décrits dans les demandes  
25 WO-93/04665 et WO-94/06404. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0 487 404.

Le ou les filtres lipophiles peuvent être présents dans la composition selon l'invention à  
30 une teneur pouvant varier de 0,5 à 30 %, de préférence de 0,5 à 20 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les filtres minéraux peuvent être des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 150 nm, de préférence entre 10 et 100 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium, les silicones. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A- 0 518 772 et EP-  
10 A- 0 518 773.

Les filtres minéraux peuvent être présents dans la composition finale selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15

Les agents desquamants susceptibles d'être utilisés dans les compositions selon l'invention comprennent notamment les  $\alpha$ -hydroxyacides tels que les acides citrique, lactique, glycolique, mandélique, malique et tartrique ; les  $\beta$ -hydroxyacides et notamment l'acide salicylique et ses dérivés décrits dans les demandes FR-A-2 581 542, EP-875 495, WO 98/35973 et EP-756 866; les  $\alpha$ -cétoacides et les  $\beta$ -cétoacides ; les rétinoïdes et en particulier le rétinol et les esters de rétinyle ; les inhibiteurs d'HMG-CoA réductase, comme décrit dans la demande EP-738 510 ; et les dérivés de sucre tels que ceux décrits dans la demande EP-853 472, et en particulier le O-octanoyl-6'- $\beta$ -D-maltose.

25 Lorsque la composition selon l'invention est une composition de soin ou de maquillage de la peau, il peut s'agir d'une composition cosmétique de prévention et/ou de traitement des cernes. Les cernes se manifestant par la présence d'une surface plus foncée, voir grise ou noire, autour des yeux et/ou par la présence de poches sous les yeux et/ou par un aspect flétri du contour des yeux peuvent ainsi diminuer, voire disparaître, grâce à l'application  
30 sur ceux-ci de la composition selon l'invention.

Une telle composition particulièrement efficace dans la prévention et/ou le traitement des cernes comprend de préférence en outre au moins un agent hydratant.

Parmi les agents hydratants susceptibles d'être utilisés dans ces compositions, on peut  
5 citer en particulier l'urée ou ses dérivés, les polyols, comme par exemple la glycérine, le sorbitol, le propylène glycol.

Lorsque la composition selon l'invention est une composition de maquillage de la peau, il peut en variante s'agir d'une composition de fond de teint ou de poudre.

10

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition précitée comme composition de soin ou de maquillage des phanères ou des muqueuses. En particulier, l'invention a pour objet l'utilisation de la composition précitée comme stick à lèvres (coloré ou non coloré), mascara ou vernis à ongles, pour augmenter la clarté et/ou l'éclat  
15 des lèvres, des cils ou des ongles.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition précitée comme composition capillaire, destinée en particulier à augmenter la brillance des cheveux et/ou à modifier leurs reflets.

20

La composition selon l'invention peut également permettre de modifier la couleur des lèvres, des cils et des ongles dans le cas où elle renferme un ou plusieurs pigments colorés.

25 Le copolymère précédemment décrit est utilisé dans la composition selon la présente invention de préférence en quantité allant de 0,1 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent présenter toutes les formes galéniques  
30 normalement utilisées pour une application topique, par exemple sous forme de solutions, de gels, de dispersions du type lotion ou sérum, d'émulsions de consistance liquide ou

semi-liquide du type lait, obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), ou de suspensions, ou émulsions de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou gel ou stick, ou encore de microémulsions, de microcapsules, de microparticules ou de dispersions vésiculaires de type ionique et/ou non ionique. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

De façon connue, les compositions, plus particulièrement cosmétiques, de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que les émulsionnants, les gélifiants hydrophiles ou lipophiles, les actifs hydrophiles ou lipophiles, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les charges, les matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine cosmétique, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques.

15

Comme émulsionnants, on peut utiliser des émulsionnants eau-dans-huile (E/H) ou huile-dans-eau (H/E) selon l'émulsion finale souhaitée.

Comme émulsionnants, on peut citer par exemple le mélange de stéarate de glycéryle/stéarate de PEG-100 (Arlacel 165 vendu par la société ICI), le stéarate de PEG-20 (Myrj 49 vendu par la société ICI), le stéarate de PEG-40 (Myrj 52 vendu par la société ICI) et le tristéarate de sorbitan (Span 65 vendu par la société ICI).

Le taux d'émulsionnant peut aller de 0,1 à 15 % en poids, et de préférence de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25

On peut ajouter à la composition selon l'invention des coémulsionnants, par exemple en une quantité allant de 0,05 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

Dans les dispersions de vésicules lipidiques, l'émulsionnant peut être constitué par les vésicules elles-mêmes, de lipides ioniques et/ou non ioniques.

Comme huiles utilisables dans l'invention, on peut citer les huiles minérales, les huiles  
5 végétales (huile de germe de maïs), les huiles de synthèse (isohexadécane), les huiles  
siliconées (cyclométhicone) et les huiles fluorées. On peut utiliser aussi des alcools gras  
(alcool stéarylique, alcool cétylique), des acides gras (acide stéarique) et des cires.

Comme actifs hydrophiles, on peut utiliser par exemple les protéines ou les hydrolysats de  
10 protéine, les acides aminés, l'urée, l'allantoïne, les sucres et leurs dérivés, l'acide  
glycyrrhétinique.

Comme actifs lipophiles, on peut utiliser le tocophérol (vitamine E) et ses dérivés, les  
acides gras essentiels, les céramides, les huiles essentielles.

15

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans ces exemples, les proportions indiquées  
sont des pourcentages en poids.

#### **Exemple 1 : Crème fluide H/E**

20

On prépare de façon classique la composition suivante.

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | - Palmitate d'éthyl-2 hexyle  | 8 %   |
|    | - Huile de vaseline   | 8 %   |
| 25 | - Mono-di-isostéarate de glycéryle  | 2 %   |
|    | - Mélange de mono-di-stéarate de glycéryle, acide stéarique,<br>glycérine (40/50/5/5) | 2 %   |
|    | - Copolymère (V) *  | 1 %   |
|    | - Triéthanolamine   | 0,9 % |
| 30 | - Propylène glycol  | 2 %   |
|    | - Acide stéarique   | 2 %   |



- Stéarate de magnésium 2 %
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 %

\* comprenant environ 9% en poids d'azurant optique par rapport au poids total du copolymère ( $\gamma = 0,02$ ).

5

Cette crème confère à la peau un aspect de porcelaine.

### Exemple 2 : Anti-cernes

10 On prépare de façon classique la composition suivante.

- Hyaluronate de sodium 0,1 %
- Copolymère (V) \* 5 %
- Acide acrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé
- 15 partiellement à l'ammoniaque réticulé 1,5 %
- Glycérine 5 %
- Alcool éthylique 5 %
- Di-oléate de méthyl glucose oxyéthyléné (120 OE) 0,5 %
- Mono-laurate de sorbitane oxyéthyléné (20 OE) 0,5 %
- 20 - Conservateurs qs
- Eau qsp 100 %

\* comprenant environ 9% en poids d'azurant optique par rapport au poids total du copolymère ( $\gamma = 0,02$ ).

Cette composition permet d'estomper l'apparence des cernes.

25

### Exemple 3 : Rouge à lèvres

On prépare, de façon classique, la composition suivante.

- 30 - Polybutène 15 %
- Benzoate d'alkyle en  $C_{12}-C_{15}$  20 %

|   |                              |       |
|---|------------------------------|-------|
|   | - Trimellitate de tridécyle  | 15 %  |
|   | - Phényltriméthicone         | 5 %   |
|   | - Di-isostéarylmalate        | 7 %   |
|   | - Lanoline                   | 13 %  |
| 5   | - Cire de polyéthylène       | 4 %   |
|   | - Cire de candellila         | 7 %   |
|   | - Cire de carnauba           | 3,9 % |
|   | - BHT                        | 0,1 % |
|   | - Copolymère (V)             | 10 %  |
| 10  | - FD & C Yellow n° 6 Al Lake | 1 %   |
|   | - TiO <sub>2</sub>           | 0,5 % |
|   | - DC Red n° 7 Calcium Lake   | 0,7 % |
| * comprenant environ 9% en poids d'azurant optique par rapport au poids total du copolymère ( $y = 0,02$ ). |                              |       |

15 Ce stick apporte de la brillance aux lèvres et des reflets changeants sous l'effet des UV.

#### Exemple 4 : Après-shampooing

On prépare de façon classique la composition suivante.

|   |  |           |
|---|--|-----------|
| 20  | - Mélange d'alcool cétéarylique et d'alcool cétéarylique oxyéthyléné (30 OE) | 5,0 %     |
|   | - Chlorure de béhényl triméthyl ammonium                                     | 2,0 %     |
|   | - Amodiméthicone   | 1,2 %     |
|   | - Copolymère (V) *   | 0,8 %     |
| 25  | - Carbomer neutralisé  | 0,5 %     |
|   | - Eau  | qsp 100 % |
| * comprenant environ 9% en poids d'azurant optique par rapport au poids total du copolymère ( $y = 0,02$ ). |  |           |

Cet après-shampooing apporte de la brillance aux cheveux.

## REVENDICATIONS

1. Composition pour application topique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère comportant au moins un azurant optique fixé sur la  
5 chaîne du copolymère par une liaison covalente.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère est formé de motifs A et de motifs B comportant un azurant optique C lié de façon covalente aux motifs B, et en ce qu'il comprend 4 à 30% en poids d'azurant optique C par rapport au  
10 poids total du copolymère.

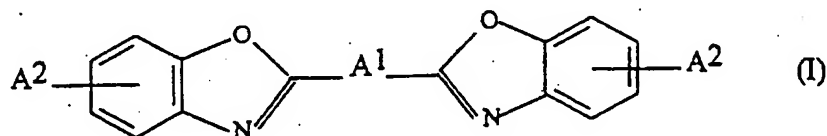
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit copolymère comprend de 8 à 10% en poids d'azurant optique C par rapport au poids total du copolymère.

15

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit azurant optique est choisi dans le groupe constitué :

1) des bis(benzoxazol-2-yl) de formule (I) :

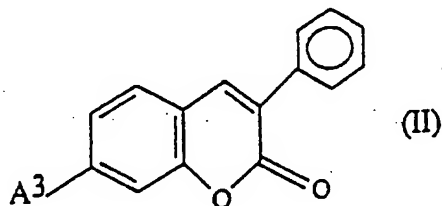
20



dans laquelle A<sup>1</sup> est un groupe aromatique, hétérocyclique ou alcoylène, et A<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;

25

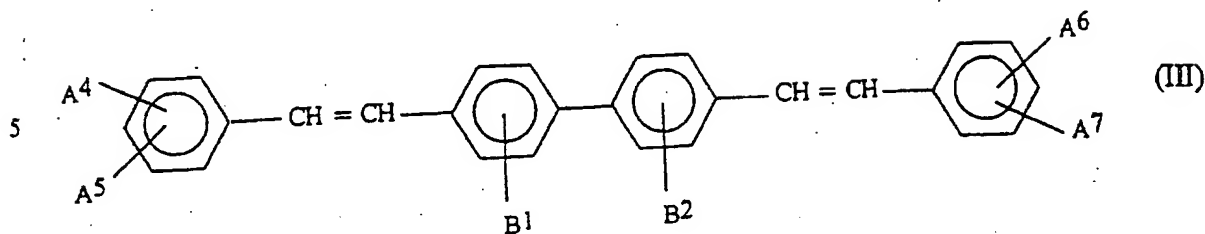
2) des coumarines de formule (II) :



30

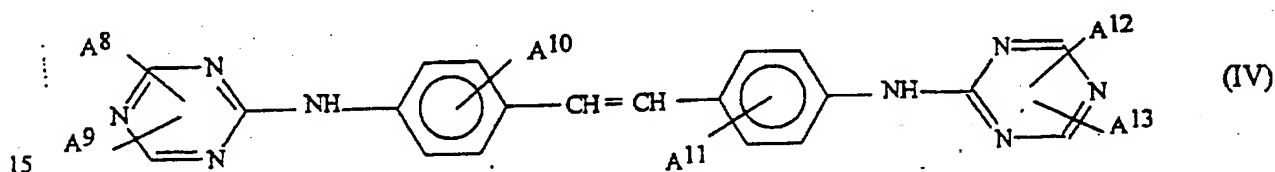
dans laquelle A<sup>3</sup> est un groupe hétérocyclique ;

3) des bis(styryl)biphényle de formule (III) :



dans laquelle A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup>, qui peuvent être identiques ou différents,  
10 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, -SO<sub>3</sub>Na ou un groupe alkyle ; et

4) des dérivés de triazine-stilbène de formule (IV) :



dans laquelle A<sup>8</sup>, A<sup>9</sup>, A<sup>12</sup> et A<sup>13</sup> représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un  
groupe -SO<sub>3</sub>Na ou un groupe phénylamino, dialkylamino ou morpholino, et A<sup>10</sup> et A<sup>11</sup>  
représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou -SO<sub>3</sub>Na.

20

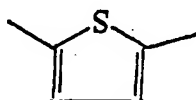
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'azurant optique répond à  
la formule (III) dans laquelle A<sup>4</sup> et A<sup>5</sup> représentent un groupe alkyle et A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup>  
représentent un atome d'hydrogène.

25

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que A<sup>4</sup> et A<sup>5</sup> représentent le  
groupe tert-butyle.

7. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit azurant optique  
répond à la formule (I) dans laquelle A<sup>1</sup> représente le groupe :

30

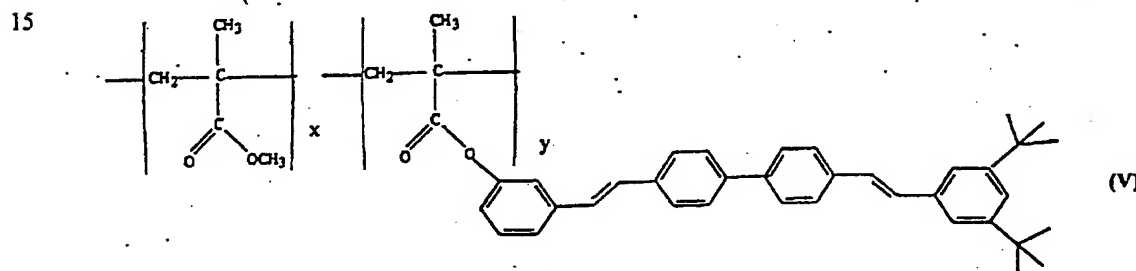


et A<sup>2</sup> représente le groupe tert-butyle.

8. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit azurant optique  
5 répond à la formule (IV) dans laquelle A<sup>10</sup> et A<sup>11</sup> représentent -SO<sub>3</sub>Na et A<sup>8</sup>, A<sup>9</sup>, A<sup>12</sup> et A<sup>13</sup> représentent le groupe phénylamino.

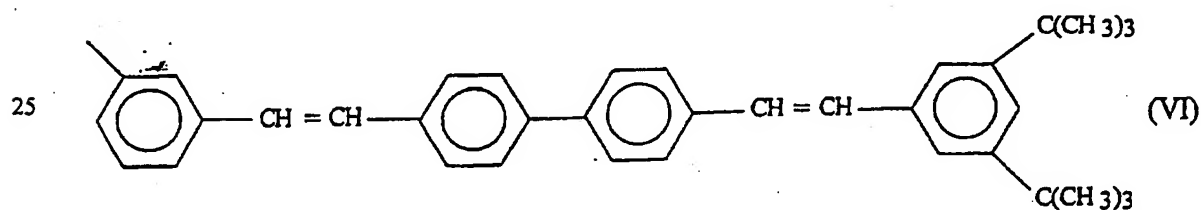
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que le  
10 motif A est issu du méthacrylate de méthyle et le motif B est issu du méthacrylate de l'azurant optique.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit copolymère répond à la formule (V) :



20

dans laquelle x et y sont tels que la proportion massique de groupes azurants optiques C de formule (VI) :



30 représente de 4 à 30% du poids total du copolymère.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent dépigmentant.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent susceptible de filtrer les UV et/ou au moins un agent desquamant.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ledit copolymère est présent en quantité allant de 0,1 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
14. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme composition cosmétique, ou pour la préparation d'une composition dermatologique, pour application topique sur la peau, en vue de blanchir la peau et/ou conférer au teint une plus grande uniformité, une plus grande transparence et/ou un aspect de porcelaine.
15. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme composition cosmétique de prévention et/ou de traitement des cernes.
16. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un agent hydratant.
17. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme composition de fond de teint ou de poudre.
18. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme composition de soin ou de maquillage des phanères ou des muqueuses.
19. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme stick à lèvres, mascara ou vernis à ongles, pour augmenter la clarté et/ou l'éclat des lèvres, des cils ou des ongles.

20. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme composition capillaire destinée à augmenter la brillance des cheveux et/ou à modifier leurs reflets.

5 21. Procédé cosmétique pour augmenter la clarté et/ou l'éclat de la peau, des muqueuses ou des phanères, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau, les muqueuses ou les phanères une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

10 22. Procédé cosmétique pour augmenter la brillance et/ou modifier les reflets des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2800612

N° d'enregistrement  
nationalFA 578417  
FR 9914150

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |   | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|---|---|----------------------------------|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes        |                                  |   |
| X   | EP 0 894 798 A (CIBA GEIGY AG)<br>3 février 1999 (1999-02-03)<br>* revendications 1,3-6 * | 1                                | A61K7/48<br>A61K7/02<br>A61K7/06                |
| D,E   | EP 0 962 224 A (OREAL)<br>8 décembre 1999 (1999-12-08)<br>* abrégé *                      | 1                                |   |
| D,A   | FR 2 741 261 A (GEN ELECTRIC)<br>23 mai 1997 (1997-05-23)                                 |                                  |   |
|   |   |                                  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.CL.7)    |
|   |   |                                  | C08F<br>A61K                                    |
| Date d'achèvement de la recherche   |   | Examineur                        |   |
| 16 août 2000  |   | Stienon, P                       |   |
| <p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |                                  |   |